

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) PRODUCTION OF PECTIN

- (11) 59-96105 (A) (43) 2.6.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-204585 (22) 24.11.1982
 (71) MITSUBISHI ACETATE K.K. (72) SHIYOUJI SUZUKI(2)
 (51) Int. Cl.³ C08B37/06

PURPOSE: To obtain a high-quality pectin in good yields, by pretreating the pericarps of a citrus fruit with a mineral acid solution and extracting pectin from the pericarps.

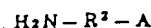
CONSTITUTION: First, the pericarps of a citrus fruit is pretreated with a solution of a mineral acid, e.g., hydrochloric acid, nitric acid, or sulfuric acid. The concentration of the mineral acid solution is preferably 0.01~0.5N. When it is lower than 0.01N, pectin can not be solubilized, while when it is higher than 0.5N, the degree of esterification of pectin is lowered, and there arises a need to wash the pericarps with a large amount of water or to add an alkali to adjust the pH of the extract, which is not economical. The pericarps pretreated with a mineral acid solution are then washed, if necessary, with water, immersed in an extractant, adjusted to a pH of 1.5~3.0, and heated to 60~100°C. After separating insoluble matter, the extract is mixed with a water-miscible organic solvent or a metal salt, and the formed precipitate is filtered to obtain pectin.

(54) MODIFIED CIS-1,4-POLYISOPRENE RUBBER, ITS PRODUCTION, AND COMPOSITION CONTAINING THE SAME

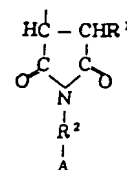
- (11) 59-96106 (A) (43) 2.6.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-206545 (22) 24.11.1982
 (71) KURARA-Y-K.K. (72) HIDEO TAKAMATSU(3)
 (51) Int. Cl.³ C08C19/22, C08L9/00

PURPOSE: To produce the titled rubber excellent in green strength around room temperature and fluidity during processing at high temperatures, by introducing specified functional group into the side chains of a synthetic cis-1,4-polyisoprene rubber.

CONSTITUTION: A synthetic cis-1,4-polyisoprene rubber having a cis-1,4 bond content of above 80% and an MW of 200,000~2,000,000 is mixed with 0.01~20mol, per 100 isoprene monomer units in the rubber, of a compound selected from the group consisting of maleic acid (anhydride) and mono- and diester thereof, and an addition reaction is effected between the above compounds. The obtained adduct is reacted with an amine of formula I (wherein R² is a 20C or lower hydrocarbon group which may contain an O or S atom intervening in the main chain; A is a 20C or lower dihydrocarbylamino residue or a 20C or lower heterocyclic residue having at least one tert. nitrogen atom as the hetero nitrogen atom), and the product is cyclized by dehydration or alcohol elimination to form imide rings. In this way, a modified cis-1,4-isoprene rubber having a functional group of formula II (wherein R¹ is H or a single bond attached to the rubber molecule) on the side chain is obtained.



I



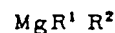
II

(54) PRODUCTION OF OLEFIN POLYMER

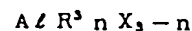
- (11) 59-96107 (A) (43) 2.6.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-204528 (22) 24.11.1982
 (71) TOYO SODA KOGYO K.K. (72) TOMOHIRO ISHIKAWA(2)
 (51) Int. Cl.³ C08F10/00, C08F4/02, C08F4/64

PURPOSE: To produce, in high activity, an olefin polymer having high stereoregularity and a good particle size distribution, by (co)polymerizing an olefin in the presence of a catalyst comprising a specified solid catalyst component and an organoaluminum compound.

CONSTITUTION: A Ti-containing solid catalyst component (A) is obtained by adding an organomagnesium compound of formula I (wherein R¹ and R² are each a 1~20C hydrocarbyl group), an electron donor and a halohydrocarbon to a system obtained by heat-treating a mixture of silica, alumina or silica/alumina carrier having a particle diameter of 5~1,000μ, a surface area of 50~1,000m²/g and a pore volume of 0.2~3ml/g, and 3~15wt% organoaluminum compound, and suspending the product in an inert solvent, reacting the resulting mixture by contact and reacting the produced solid by contact with an organic compound such as a phenol and a Ti halide. Then, an olefin is (co)polymerized at room temperature ~ 100°C and a pressure of atmosphere ~ 100atm in the presence of a catalyst comprising component A and an organoaluminum compound of formula II (wherein R³ is a 1~20C alkyl, X is a halogen, and n is 1~3).



I



II

- (12) 【公報種別】 特許公報 (B 2)
 (11) 【公告番号】 特公平 4 - 6 1 0 0 1
 (24) (44) 【公告日】 平成 4 年 (1 9 9 2) 9 月 2 9 日
 (54) 【発明の名称】 加硫用ゴム素材の製造法
 (51) 【国際特許分類第 5 版】

C08C 19/10 MHX

C08C 19/22 MHE

【全頁数】 1 6

- (21) 【出願番号】 特願昭 5 7 - 2 0 6 5 4 5
 (22) 【出願日】 昭和 5 7 年 (1 9 8 2) 1 1 月 2 4 日
 (65) 【公開番号】 特開昭 5 9 - 9 6 1 0 6
 (43) 【公開日】 昭和 5 9 年 (1 9 8 4) 6 月 2 日
 (71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 1 0 8

【氏名】 (株) クラレ

(72) 【発明者】

【氏名】 高松 秀雄

(72) 【発明者】

【氏名】 港野 尚武

(72) 【発明者】

【氏名】 大塚 清人

(72) 【発明者】

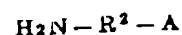
【氏名】 長田 司郎

(57) 【要約】

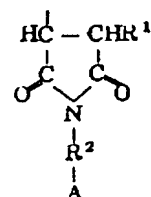
【目的】 合成シス-1, 4-ポリイソブレンゴムの側鎖に特定の官能基を含有させることにより, 常温付近におけるグリーンストレングス及び高温加工時の流動性に優れた標記ゴムを製造する。

【構成】 シス-1, 4 結合量 8 0 % 以上, 分子量 2 0 万 ~ 2 0 0 万 の合成シス-1, 4-ポリイソブレンゴムに, (無水) マレイン酸, マレイン酸モノ-またはジエステルから選ばれた化合物を, ゴム中のイソブレン単量体 1 0 0 当り 0. 0 1 ~ 2 0 モル添加して付加反応させる。次いでこれに式一 (R・は O または S が主鎖中に介在していてもよい C・・以下の炭化水素残基; A は C・・以下のジハイドロカルビルアミノ残基, 複素環窒素原子として第 3 級窒素原子のみを 1 個以上含有する C・・以下の複素環残基) のアミンを反応させ, 脱水または脱アルコールによりイミド環を形成させ, 側鎖に式 |

(R・は H, ゴム分子につながる単結合子) の官能基を有する変性シス-1, 4-イソブレンゴムを得る。



I



II

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭59-96106

⑬ Int. Cl.³
C 08 C 19/22
C 08 L 9/00

識別記号 庁内整理番号
7308-4 J
6681-4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984)6月2日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑮ 変性シス-1, 4-ポリイソブレンゴム、その製造方法およびそれを含む組成物

⑯ 特 願 昭57-206545

⑰ 出 願 昭57(1982)11月24日

⑱ 発 明 者 高松秀雄
茨城県鹿島郡波崎町太田98

⑲ 発 明 者 港野尚武
茨城県鹿島郡神栖町知手3406-

23

⑳ 発 明 者 大塚清人
倉敷市酒津1652-2

㉑ 発 明 者 長田司郎
倉敷市浜ノ茶屋1丁目12-13-2

㉒ 出 願 人 株式会社クラレ
倉敷市酒津1621番地

㉓ 代 理 人 弁理士 本多堅

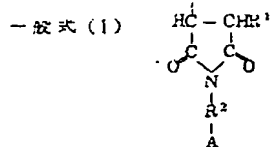
明 細 書

1. 発明の名称

変性シス-1, 4-ポリイソブレンゴム、その製造方法およびそれを含む組成物

2. 特許請求の範囲

1. 図型の合成シス-1, 4-ポリイソブレンゴムに



(ここで、R¹は水素または前記ゴム分子につながる単結合子を意味し、R²は炭素原子またはイオウ原子が主鎖中に介在していてもよい炭素数20までの炭化水素残基を表わし、Aは炭素数20までのジハイドロカルビルアミノ残基、または複素窒素原子として第3状態炭素原子のみを少なくとも1個含有する複素残基を表わす)で示される官能基を側鎖として前記ゴム中のイソブレン単量体単位100あたり0.01モル以

上含有せしめてなる変性シス-1, 4-ポリイソブレンゴム。

2. 一般式 (I) の R² がアルキレン残基である特許請求の範囲第1項記載の変性シス-1, 4-ポリイソブレンゴム。

3. 一般式 (I) の R² がアルコキシアルキレン残基である特許請求の範囲第1項記載の変性シス-1, 4-ポリイソブレンゴム。

4. 一般式 (I) の A がジアルキルアミノ残基である特許請求の範囲第1項記載の変性シス-1, 4-ポリイソブレンゴム。

5. 図型の合成シス-1, 4-ポリイソブレンゴムに、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステルなる群より選ばれた化合物を、前記ゴム中のイソブレン単量体単位100あたり0.01モル以上付加し、次いで該付加部分に対し、一般式 (II) H₂N-R³-A

(ここで R³ は、炭素原子またはイオウ原子が主鎖中に介在していてもよい炭素数20までの炭化水素残基を表わし、Aは炭素数20までのジハイドロ

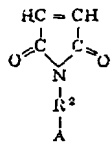
カルビルアミノ残基、または複素窒素原子として第3級窒素原子のみを少なくとも1個含有する炭素数20までの複素環残基を表わす)

で示されるアミンを反応せしめ、脱水または脱アルコールによりイミド環を形成せしめることを特徴とする変性ススー1,4-ポリイソブレンゴムの製造方法。

6. 一般式(II)で示されるアミンが、(ジアルキルアミノ)アルキルアミンである特許請求の範囲第5項記載の製造方法。

7. 一般式(II)で示されるアミンが、ジアルキルエトキシアルキルアミンである特許請求の範囲第5項記載の製造方法。

8. 固型の合成ススー1,4-ポリイソブレンゴムに一般式(II)



(ここでR²は、酸素原子またはイオウ原子が主類

る単結合子を意味し、R²は酸素原子またはイオウ原子が主類中に介在していてもよい炭素数20までの炭化水素残基を表わし、Aは炭素数20までのN、N-ジハイドロカルビルアミノ残基、または複素窒素原子として第3級窒素原子のみを少なくとも1個含有する炭素数20までの複素環残基を表わす)

で示される官能基を側鎖として前記ゴム中のイソブレン単量体単位100あたり0.01モル以上含有せしめてなる変性ススー1,4-ポリイソブレンゴムである加硫ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、変性ススー1,4-ポリイソブレンゴムに関する。更に詳しくは、ススー1,4-ポリイソブレンゴムに、第3級アミノ基を有する炭化水素残基をN位に有する^{サクシン}イミド基を側鎖として含有する変性ススー1,4-ポリイソブレンゴムに関する。

合成ススー1,4-ポリイソブレンゴム(以下、IRと略記す)は天然ゴム(以下、NRと略記す)

特開昭59-96106(2)

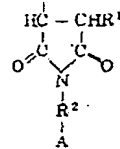
中に介在していてもよい炭素数20までの炭化水素残基を表わし、Aは炭素数20までのハイドロカルビルアミノ残基、または複素窒素原子として第3級窒素原子のみを少なくとも1個含有する炭素数20までの複素環残基を表わす)

で示されるマレイミド誘導体を、前記ゴム中のイソブレン単量体単位100あたり0.01モル以上付加させることを特徴とする変性ススー1,4-ポリイソブレンゴムの製造方法。

9. マレイミド誘導体が、N-(ジアルキルアミノ)アルキルマレイミドである特許請求の範囲第8項記載の製造方法。

10. 加硫ゴム組成物において、ゴム成分が固型の合成ススー1,4-ポリイソブレンゴムに

一般式(I)



(ここで、R¹は水素および前記ゴム分子につな

と同等の分子鎖を有しており、種々の合成ゴムのなかでも最もNRに近い特性を有し、優れた加工性、加硫物特性を示し、代裂的な汎用合成ゴムのひとつとして自動車タイヤ、ゴム工業用品、ゴム製品等の各種の分野においてNRに代替され使用されている。またIRは合成品であるために不純物、異物等の混入がNRに比べて極めて少なく、それらによる製品の不良発生等のトラブルを低減させることが可能となり、IRの大きな特徴として一部用途において実用されている。

しかしながら、IRは、NRに比較してグリーンストレングスがかなり劣るという短所があり、例えば、貯蔵中にコールドフローを起したり、あるいはゴム製品製造の際に次々に巡るような種々のトラブルを生じることがある。すなわち、タイヤ各部分の未加硫生地を張り合せて成形する時に、前記未加硫生地にバレーや変性が生ずることがあつたり、また未加硫生地に詰め込まれたタイヤコードの配列が乱れ、均一なタイヤが得られないといったようなことである。しかしながら、一方では、

I Rのグリーンストレングスの低いことが、I Rの流動性が良好であるという特徴にもつながるため、グリーンストレングスが低下することにある強度特性を払つてもNRにI Rをブレンドすることが多々行なわれているのが実情である。即ち、近年タイヤのラジアル化に伴ない、タイヤの各部の硬度、モジュラスは高くなつて来ているが、タイヤの部分の硬度が高くなるということは、一般にその未加硫物の硬さも高くなり、流動性が、低下してくるということである。したがつてこのような場合にNRを単独で使用した場合には流動性が悪いために例えば80~150℃程度の温度で行なわれる、カレンダーリング加工、押し出し成形加工、プレス加硫加工などの際、肌の平滑性が出ないとか、彫刻模様が明確に出ないとかいった種々のトラブルを生ずることが多い。

このような理由から、理想的には常温近傍ではNRの如く高いグリーンストレングスを有し、かつ比較的温度の高いところでは、I Rの特性であるすぐれた流動性を示し、しかも加硫物物性にも

シル、ホルミルアミノフェニル基またはシクロヘキシル基で示される)マレアミド酸またはマレアミドの誘導体、もしくはマレインヒドラジドを配合する方法が特開昭48-102148号公報で提案されているが、その実施例1によれば、窒素に於けるグリーンストレングスが改良され、またその加硫物の強度も改良されるが、80℃で測定した未加硫物の破断強度は、強すぎて(I Rの少なくとも1.6倍であるNRと同レベルがそれ以上である)、高温時の流動性、加工性には問題があることを示している。

また、同様な方法として、無水マレイン酸を付加した変性I Rにアルコールアミンやアミノ基を3個以上有するポリエチレンジアミン等のアミンを混合することが、特開昭51-45198号公報で知られているが、アルコールアミンを用いる方法では、グリーンストレングスが改良されるものの、NRの場合の如き高い値にはならないし、加硫物とした時の破断強度も硬度もNRの如き高い値とはならないし、また、ポリエチレンジアミンを用い

られたゴムが求められている。

従来より前記のI Rの欠点のうち、グリーンストレングスを改良する目的で種々の試みになされており、その代表的なものとして、I Rに無水マレイン酸を付加する方法がある。該方法は、その反応の比較的容易なこと、得られる改質I Rの粘性が高いこと等から最も有効な方法のひとつと考えられている。

しかしながら、無水マレイン酸を付加することにより得られる改質I Rの未加硫時の強度は、NRと同等にまで改良し得るものの、高温加工時の流動性がI Rのようにすぐれるとはいえないものであり、また加硫物物性の改良効果も充分ではなかった。

これに対して、加硫物物性の低下をまねかずグリーンストレングスを改良する方法として、I Rの如き合成ゴムに、一般式 $\begin{array}{c} \text{CHCOOH} \\ | \\ \text{CHCONHR} \end{array}$ または $\begin{array}{c} \text{CHCONR} \\ | \\ \text{CHCONR} \end{array}$ \backslash $\begin{array}{c} \text{CHCONR} \end{array}$

(ここで、Rは水素原子、アルキル基、フェニル基、クロロフェニル基、ニトロフェニル基、ベン

る方法では、高温加工時の流動性に問題があり(すなわち、高温時の破断強度がI R並に小さくならない)、共に難点が認められた。

このように、従来の変性I Rは、グリーンストレングス、高温時の流動性、加工性、及び加硫物の破断強度、硬度にわたるすべての点を満足しうるものはなかった。さらにはまた、これらの従来の変性方法においては、加硫物物性のうち破断強度及び硬度が改良される場合でも、概して引張強度の低下を伴う傾向は避けられなかった。

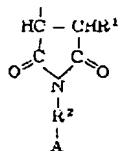
本発明は、前記したI R及び変性I Rの欠点を改良するものであり、その主たる目的は、常温近傍に於けるグリーンストレングス及び高温加工時の流動性の両方にすぐれた未加硫物物性を与え、しかも加硫物物性においても、破断強度及び硬度の点においてNRと同程度あるいはそれ以上の物性を与える新規な変性シス-1,4-ポリイソブレンゴムを提供することにある。他の目的のひとつは、加硫物物性における破断強度及び硬度のいずれもが高いにもかかわらず、従来の変性でみられ

た引張強度の低下のない加硫物物性を与える変性ススー1,4-ポリイソブレンゴムを提供することにある。

さらに他の目的のひとつは、前記変性ススー1,4-ポリイソブレンゴムを製造する方法を提供することにある。さらに他の目的のひとつは、前記変性ススー1,4-ポリイソブレンゴムを含有するゴム組成物を提供することにある。

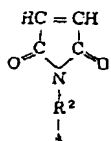
前述した目的は、本発明によれば、合成ススー1,4-ポリイソブレンゴムに

一般式(Ⅰ)



(ここで、 R^1 は水素または前記ゴム分子につながる単結合子を意味し、 R^2 は、炭素数20までの炭化水素残基を表わし、 A は、炭素数20までのN、N-ジヒドロカルビルアミノ残基または複素環系

一般式(Ⅲ)



(ここで、 R^2 及び A は、一般式(Ⅰ)の R^2 及び A と各々同じである)で表わされるマレイミド誘導体を、前記ゴムのイソブレン単量体単位100あたり0.01モル以上付加させることにより製造される。

このような変性ススー1,4-ポリイソブレンゴムは、付加導入した一般式(Ⅰ)で表わされる官能基(マクソンイミド誘導体)の量がIRのイソブレン単量体単位100あたり0.01~2モルの場合には、通常の加硫ゴム配合のゴム成分として極めて有用であり、また2モルを超えて10モルまで付加した場合には、通常の加硫ゴム配合のゴム成分としてはもちろんのこと、加硫成分を含まない配合の組成物としても有用である。

本発明で用いられる合成ススー1,4-ポリイソブレンゴムとは、チーグラー系触媒またはアニオ

特開昭59-96106(4)

原子として第3級窒素原子のみを少なくとも1個含有する複素環残基を表わす)。

で示される官能基を側鎖として前記ゴム中のイソブレン単量体単位100あたり0.01モル以上含有せしめてなる変性ススー1,4-ポリイソブレンゴムによつて達成される。なお、該変性ゴムは、解くべきことに加硫された場合その加硫速度はNR並みあるいはそれ以上の早さを有する。

前記変性ゴムは、(1) 合成ススー1,4-ポリイソブレンゴムに無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル及びマレイン酸ジエステルからなる群より選ばれたマレイン酸系化合物を前記ゴム中のイソブレン単量体単位100あたり0.01モル以上付加し、次いで該付加部分に一般式(Ⅱ) $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_2-\text{A}$ (ここで R_2 及び A は一般式(Ⅰ)の R^2 及び A と同じである)で示されるアミンを付加した後、脱水または脱アルコールによつてイミド環を形成せしめることにより、または、(2) 合成ススー1,4-ポリイソブレンゴムに

ン触媒を用いてイソブレン単量体を重合して得られるススー1,4結合量が80%以上の固形ゴムであるが、物性等を総合的に評価すればススー1,4結合量が95%以上である、チーグラー系触媒を用いて得られる、いわゆるハイススー1,4-ポリイソブレンゴムがより好ましく用いられる。またその分子量はゴムが固形である範囲であるものであればいずれでもよいが、特に200,000~2,000,000であることが望ましい。

本発明の変性ススー1,4-ポリイソブレンゴム(以下、単に変性IRと略記する場合がある)を前記(1)の方法により製造するに際し使用するアミンは、一般式(Ⅱ) $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_2-\text{A}$ で表わされる。 R^2 としては、

- (a) 分岐があつてもよい炭素数20までのアルキレン残基、
- (b) 炭素数20までのシクロアルキレン残基、
- (c) 一般式 $-\text{R}^3-\text{Z}-\text{R}^4-$ (ここで R^3 及び R^4 はエチレン基、低級アルキル基、エチレン基およびプロピレン基よりなる群から選ばれた同一

または異なる基であり、Zは、酸素またはイオウであり、nは1以上の整数である)で表わされる、炭素数20までの異種原子含有炭化水素残基、

(d) アリレンアルカアリレン基およびアラルカリレン基なる群より選ばれた炭素数20までの芳香族炭化水素残基、

または

(e) アリロキシアリレン基のような異種原子(酸素、イオウ)を含有する、炭素数20までの異種原子含有芳香族炭化水素残基、

が挙げられる。

またAとしては、

(i) 炭素数20までのジアルキルアミノ残基、

(ii) 炭素数20までのジアリールアミノ残基、

(iii) 炭素数20までのジアラルキルアミノ残基、等の、一般式 $-N\langle \begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix} \rangle$ (Rは炭化水素残基)で示されるジハイドロカルビル残基、または

(iv) 複素置換原子として第3族置換原子のみを少なくとも1個含有する5または6員複素環残基

これらのなかでも、(ジメチルアミノ)エチルアミン、(ジエチルアミノ)エチルアミン、(ジプロピルアミノ)エチルアミン、(ジメチルアミノ)プロピルアミン、(ジエチルアミノ)プロピルアミン、(ジメチルアミノ)ブチルアミン、(ジエチルアミノ)ブチルアミン、(ジメチルアミノ)ヘキシルアミン又は(ジメチルアミノ)デシルアミン等の(ジアルキルアミノ)アルキルアミン、(N,N-ジメチルアミノ)エトキシエチルアミン、(N,N-ジメチルアミノ)エトキシプロピルアミン、さらには α -(3-アミノプロピル)- ω -(3-ジメチルアミノ)プロピル)オキシ-ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)
 $(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix})N-CH_2CH_2CH_2-O-(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2CH_2NH_2$
 但し、nは1~7までの整数である)等の(N,N-アルキルアミノ)アルコキシアルキルアミンが好ましく使用される。

なお、前述したアミンの代りに、ポリエチレンイミン、アミノアルコール、またはN,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンを使用した場合

基

等の基が挙げられる。

なお、R²及びAは経活性を考慮すると、20個以下、特に2~12の範囲の炭素原子を有するのが好ましい。

このようなアミンの代表的な例としては(ジアルキルアミノ)アルキルアミン、(N,N-ジアルキルアミノアルコキシ)アルキルアミン、脂アミンのアルカジイルオキシ部分がポリ(アルカンジイルオキシ)となつたアミン、p-N,N-ジアルキルアミノメチルベンジルアミン、p-N,N-ジアルキルアミノフェニルアミン、N-アミノアルキルピペリジン、N-アミノアルキルピペコリン、N-アミノアルキルモルホリン、1-アミノアルキル- ω -アルキルピペラジン、アミノアルキルピリジン、ピコリルアミン等が挙げられる。なお、上記(ジアルキルアミノ)アルキルアミンは、置換基間に存在するアルキレン残基の水素が(ジアルキルアミノ)アルキル残基で置換されている。

には、後述の比較例で述べるように、本発明の所期の目的が達成されない。

また、本発明の活性IRを前記(2)の方法により製造するにあたり活性剤として用いるマレイミド誘導体は、一般式(III) $\begin{smallmatrix} CHCO \\ | \\ CHCO \end{smallmatrix} N-R^2-A$ で表わされるN-位に第3族置換原子を有する炭化水素残基を含有するマレイミドであり、R²及びAは、前述したとおりのものであり、特に好ましく用いられるマレイミド誘導体としては、N-(β -ジメチルアミノ)エチルマレイミド、N-(β -ジエチルアミノ)エチルマレイミド、N-(γ -ジメチルアミノ)プロピルマレイミド、N-(γ -ジエチルアミノ)プロピルマレイミド、N-(δ -ジメチルアミノ)ブチルマレイミド、N-(δ -ジエチルアミノ)ブチルマレイミド等のN-(ジアルキルアミノ)アルキルマレイミドが挙げられる。

IRに、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステルまたは一般式(IV)で示されるマレイミド等のマレイン酸誘導体を付加させる反応は、后述の如くまたは

体状態で行なわれる。溶液状態での反応（溶液反応）はIRを脂肪族、脂環族あるいは芳香族炭化水素等の溶媒に溶解し、前記マレイン酸誘導体を添加し、過酸化物、アゾ化合物等のラジカル発生剤の存在下または非存在下に加熱することにより行なわれる。反応条件は特に限定されるものではないが、通常、温度25～250℃、好ましくは50～200℃で0.1分～100時間、好ましくは0.5～30時間の範囲で行なわれる。固体状態での反応はロールミル、ユードー、パンバリーミキサー、スクリー型押出機等を用い、IRと前記マレイン酸誘導体とを混練することによつて行なわれる。通常、過酸化物、アゾ化合物等の触媒を用いる必要がないことが多いが、場合によつては触媒を用いての反応も行なわれる。反応条件は固体状態においても特に限定されるものではなく、通常、温度25～300℃、好ましくは50～250℃で0.1分～100時間、好ましくは0.5分～30時間の範囲で行なわれる。このようにして一般式(Ⅱ)で示されるマレイミドを用いると、本発明の

たりの付加モル数（以下、単に付加量と略記す）は少な過ぎると効果効率が殆んど期待できない、一万多過ぎると未加硫物強度が高くなり過ぎてかえつて高温時の加工性を損ねる。したがつて前記付加量は0.01～10モルの間にあるのが好ましく、特に0.01～2モル、とりわけ、0.05～1.0モルの間にあるのが望ましい。

本発明により得られる変性IRは、未加硫物強度、未加硫物の高温時における加工性に優れるのみならず、加硫速度および加硫物物性に優れる。そのため、従来からIRが使用されている分野への応用はもちろんのこと、その他の分野、用途においても適用が可能となる。

このような応用においては、ゴム製品製造の際に使用されている配合薬品が使用される。その例としては、カーボンブラック（ソフトカーボンブラック、ハードカーボンブラック）、ホワイトカーボン、炭酸カルシウム等の補強剤、充填剤、イオウ、パーオキサイド等の加硫剤、酸化亜鉛、スチアリン酸等の加硫助剤、加硫促進剤、老化防止

特開昭59-96106(8)

変性ゴムが得られるが、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステルまたはマレイン酸ジエステルを用いた場合には、得られたマレイン酸誘導体に一般式(Ⅱ)で示されるアミンを導入されたマレイン酸誘導体1モルに対して1モル以上反応させることが必要である。

上記反応は0～150℃で0.1分～20時間反応させることによつて行なわれる。この反応においてはまず無水物基やカルボキシル基がアミド化され、次いで脱水または脱アルコールによりイミド化される。

このアミンの反応において、反応未完了の場合、一部モノマレインアミドカルボン酸が残存することがある。その量が少ない場合には問題がないが、多くなると本発明で得られる特性を損なうことがあり、その場合には加熱等の手段により前記モノマレインアミドカルボン酸基がイミドを形成するようにするのが望まれる。

このようにして得られる変性IRにおける一般式(Ⅰ)のIR中のイソプレン単量体単位100あ

剤、オイルのような軟化剤、さらにはロジン系樹脂、テルペン系樹脂、石油樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等の樹脂が挙げられる。またゴム成分として天然ゴム、未処理のIR、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム等の合成ゴム、場合により、液状ポリイソプレン、ポリブタジエン等と混合して使用することも可能である。なお、本発明によつて得られる変性IRを未変性IRとの混合物として用いる場合には、本発明によつて得られる変性IR/未変性IRを5/95～95/5（重量比）の範囲で、かつ混合物中における一般式(Ⅰ)の量が0.01～10モル多となるように混合することが必要である。

本発明により得られる変性IRの好適な用途としては、トレッド、カーカス、ビード、ビートフイラー、リムストリップ等の自動車タイヤの各部、コンベアベルト、Vベルト、ホース、防振材、ゴムロール等の工業用品、ゴム引布、ゴム靴、ゴム糸、粘ゴム、スポンジゴム等が挙げられる。

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によつて何ら限定されるものではない。なお、実施例中のゴムの評価方法は、JIS K-6301 に準じて行なつた。また、実施例中「部」及び「g」は重量基準を示す。

実施例 1

シス-1,4-重合数 98 g および分子重 84 万の合成シス-1,4-ポリイソプレンゴム IR (チーグラー系触媒による IR、クラレイソブレンケミカル特許商品名クラブレン IR-10) をトルエンに溶解し、10 g の IR 溶液とした。該溶液に無水マレイン酸を IR 100 部あたり 2.5 部となるように添加し、180℃で5時間加熱して無水マレイン酸の付加した変性 IR 溶液を得た。該溶液より変性 IR を回収し、精製して無水マレイン酸の反応率を調べたところ、12%であつた。このようにして得られた変性 IR について赤外線分光光度計 (Digilab 社製 FTS-20B 型フーリエ変換型赤外線分光光度計) を用い、全反射スペクトル

特開昭59- 96106(7)

法 (入射角 70° 積分回数 20 回) で第 2 図に示すスペクトルグラフを得た。なお、未変性 IR のスペクトルグラフを第 1 図に示した。第 1 図及び第 2 図より明らかなように、無水マレイン酸の付加により、1790 cm^{-1} および 1870 cm^{-1} に酸無水基のカルボニルに由来するピークが認められ、無水マレイン酸付加物が生成していることが判つた。1790 cm^{-1} 及び 1870 cm^{-1} の吸収より付加した無水マレイン酸の量を求めたところ、IR のイソブレン単位 100 あたり 0.21 モルであつた。

前記無水マレイン酸付加 IR の 10 g トルエン溶液を調製し、100℃に昇温し、(ジメチルアミノ)プロピルアミンを前記無水マレイン酸付加 IR 100 部に対し 5 部添加し、30 分間攪拌した後再度昇温し、180℃でさらに 3 時間加熱した。冷却後、反応生成物をメタノール中に注ぎ、生成物を回収し、真空乾燥した。

上記生成物の赤外線吸収スペクトルグラフ (第 3 図) をみたところ、無水マレイン酸付加 IR においてみられる 1790 および 1870 cm^{-1} 付近の吸

無水基のカルボニルに帰因する吸収が消失し、新たに 1700 および 1770 cm^{-1} 付近にマレイミドのカルボニルに帰因する吸収があらわれており、IR に付加した無水マレイン酸残基が N-(γ-ジエチルアミノ)プロピルマレイミド残基に変つており、N-(γ-ジメチルアミノ)プロピルマレイミドが付加 (付加量 0.21 モル) した変性 IR が得られていることが確認された。

一方、比較のために、無水マレイン酸の付加された変性 IR に (ジメチルアミノ)プロピルアミンを反応させる代りに、エタノールアミン、ジ-n-プロピルアミン、ニチレンジアミン、分子重 1200 のポリエチレンジアミン (日本触媒化学工業特許商品名 PEI SP-012) および N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン (住友化学工業特許商品名 antigen P) を各々、前記 (ジメチルアミノ)プロピルアミンと当量数を用いる他は、同様にして種々の変性 IR を得た。

得られた変性 IR、未変性 IR、NR を用い、第 1 表に示した配合により混練りを行ない、ゴム

配合物を得た。さらに該ゴム配合物を 145℃で 30 分間プレス加硫し、ゴム加硫物を得た。このようにして得られた未加硫ゴム配合物については、厚さ 2 mm、巾 6 mm の短棒状のシートによりインストロン型引張試験機により引張速度 50 mm/分 で引張り、降伏値、300% 伸張時応力 (以下、M300 と略記す)、破断強度、破断伸度を 25℃及び 100℃で測定した。加硫物についてもゴム配合物と同様の方法により M300、破断強度、破断伸度を 25℃で測定した。また硬度および引張強度についても併せて測定した。その結果を第 2 表に示す。

以下余白

特開昭59- 96106(8)

第 1 表

ゴ ム	1 0 0 部
H A F カーボンブラック	4 5
亜鉛華	5
ステアリン酸	3
イオウ	2
加硫促進剤 ¹⁾	1
老化防止剤 ²⁾	1

- 1) N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリル
スルフェンアミド、大内新興化学工業有限 商
品名ノクセラールAS
- 2) ポリ(2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキ
ノリン) 大内新興化学工業有限 商品名ノク
ラック224

以下余白

第 1 表

	実 施 例	比 較 例					対照例 1 ¹⁾	対照例 2 ²⁾
		1	2	3	4	5	(IR)	(NR)
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)		
無水マレイン酸の付加 したIRの炭素に用い たアミノ化合物	N-(γ-ジメチ ルアミノ)プロ ピルマレイミド	エタノールアミ ン	ジ-n-プロピ ルアミン	テレンジアミ ン	ポリエチレンイ ミン	N, N'-ジフェ ニル-P-フェ ニレンジアミン		
配合物のムーニー粘度 (ML1+100°C)	59	60	61	62	63	61	57	55
25°Cで測定した未加硫 物性								
降伏値 (kg/cm ²)	1.9	1.6	2.0	2.0	2.3	1.7	1.1	1.9
Mod (kg/cm ²)	3.4	2.7	3.6	3.5	3.9	3.2	0.7	4.0
破断強度 (kg/cm ²)	11.9	6.5	12.3	10.8	6.5	9.8	0.6	12.8
破断伸び (%)	570	690	590	550	510	530	680	550
100°Cで測定した未加 硫物性								
降伏値 (kg/cm ²)	0.2	0.3	0.5	0.6	0.8	0.6	0.2	0.3
Mod (kg/cm ²)	0.2	0.2	0.4	0.5	0.6	0.5	0.2	0.2
破断強度 (kg/cm ²)	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7	0.7	0.1	0.2
破断伸び (%)	320	310	340	490	520	590	210	300
加硫物性 (25°C)								
Mod (kg/cm ²)	162	139	144	143	144	147	138	151
破断強度 (kg/cm ²)	300	297	298	287	292	298	297	301
破断伸び (%)	560	540	540	550	540	560	550	530
硬度 (JIS-A)	66	61	62	62	63	63	61	65
引裂強度 (kg/cm)	75	71	76	65	60	62	76	88

注1) 対照例1は、ゴム成分としてIR(クラブレンIR-10)を用いた。

注2) 対照例2は、ゴム成分としてNR(SMR-5L)を用いた。

特開昭59- 96106(9)

第2式から明らかなように、IRに無水マレイン酸を付加し、次いで(ジメチルアミノ)プロピルアミンを反応させることにより得られたN-(アージメチルアミノ)プロピルマレイミドが付加した変性IRは、25℃における破断強度(すなわち、グリーン強度)がNRのそれとまで改良され、高温時の破断強度がIR強度に小さくならず良好な流動性(このことは、後述する実施例3でも述べるように高温時の加工性のよさにつながる)を示し、かつ加硫物の硬度も向上し、またその破断強度、伸度もNR並みである。一方、変性剤としてエタノールアミンを用いた場合には25℃における破断強度の改善効果が小さいし、加硫物の破断強度及び硬度が小さくなる。またジ-n-プロピルアミン、エチレンジアミン、ポリエチレンジアミンまたはN,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンを用いた場合には100℃における破断強度がNRレベルよりも著しく大きくなって高温時の流動性の悪化をもたらす原因となつており、また加硫物の300%伸張時応力及び硬度も小さく

なる。

実施例2

無水マレイン酸および(ジメチルアミノ)プロピルアミンの使用量を各々12部及び20部とすること以外は、実施例1と同様の方法にてN-(アージメチルアミノ)プロピルマレイミドの付加した変性IRを得た。その付加量は1.41モルであつた。

一方、比較のために、マレイン酸モノメチルを無水マレイン酸のかわりに用いる他は、実施例1と同様の方法により、マレイン酸モノメチルの付加した変性IRを得た。付加量は0.51モルである。

上述した3種の変性IR、IR及びNRを用い、実施例1の配合によりムーニー粘度が約80の未加硫ゴム配合物を作成し、次いで実施例1と同様の方法により、25℃及び100℃における応力-歪挙動について調べた。第4図は25℃における応力-歪曲線であり、第5図は100℃における応力-歪曲線である。なお横軸は歪、縦軸は応

力を示す。

第4図及び第5図においてAは、N-(アージメチルアミノ)プロピルマレイミドの付加した変性IR(ムーニー粘度78)、Bはマレイン酸モノメチルの付加した変性IR(ムーニー粘度79)、NRは、天然ゴム(ムーニー粘度81)、IRは、合成スズ-1.4-ポリイソプレンゴム(ムーニー粘度80)を各々用いた未加硫ゴム配合物の応力-歪曲線を示す。

第4図及び第5図から明らかな如く、N-(アージメチルアミノ)プロピルマレイミドの付加した変性IRのみが、低温(25℃)でグリーンストレンスは高く、高温(100℃)で降伏応力、破断強度は最も低い値を示している。特に後者の事実は高温時における加工性の良さを示す。一方、マレイン酸モノメチルの付加した変性IRでは25℃でのグリーンストレンスは改良されるものの、高温では加工性の問題のあるNRよりもはるかに高い降伏応力、高温時の流動性が極めて悪いことを示している。

実施例3

実施例1で使用したIR(IR-10)を炭酸リして、調製した分子重57万のIR100部をトルエンに溶解し、3部の無水マレイン酸を添加し、180℃で10時間反応した。得られた変性IRは、赤外線吸収スペクトログラフより算出すると、無水マレイン酸が0.3モル付加したものであつた。得られた変性IRに、変性剤(α)-(N,N'-ジメチルアミノ)デシルアミン、(β)ジメチルアミノエトキシエチルアミン、及び(i)ビス(γ,アージオクタルアミノ)エチルプロピルアミンを各々付加した無水マレイン酸の過剰量添加し、減圧下で160℃で3時間反応した。赤外線吸収スペクトルをとつてみたところ、各々酸無水基のカルボニルに帰する吸収(1790 cm^{-1} 及び1870 cm^{-1} の吸収)が消失し、マレイミドのカルボニルに帰する吸収(1700 cm^{-1} 及び1770 cm^{-1} の吸収)が新たに認められた。これから、(α)を用いた場合にはN-(ジメチルアミノ)デシルマレイミドが付加した変性IRが、(β)を用いた場合にはN-(ジメ

特開昭59- 96106 (10)

第 3 表

配 合	部
ゴ ム	100
H A Fカーボンブラック	45
亜鉛華	3
ステアリン酸	1
イオウ	2
加硫促進剤	1
老化防止剤	1

以下余白

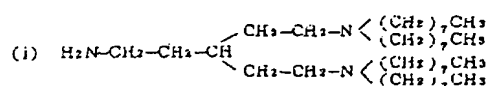
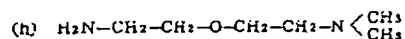
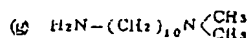
テルアミノエトキシ)エチルマレイミドが付加した変性IRが、(i)を用いた場合にはN-(ビス(γ,γ-ジオクテルアミノ)エチル)プロピルマレイミドが付加した変性IRが各々得られていることが判つた。

このようにして得た3組の変性IR、未変性IR及びNRを用い、かつ、配合を第3表の配合とする以外は実施例1と同様に、25℃における未加硫物性、100℃における未加硫物性及び25℃における加硫物性を調べた。また配合物をブラベンダータイプのテスト用押出機を用いて押出しテストを実施し、単位時間当りの押し出し量が未変性IR並みの性能を示すものを“良”とし、NR並みの性能を示すものを“悪”として評価した。これらの結果を第4表に併せて示した。

以下余白

第 4 表

	実施例	実施例	実施例	対照例	対照例
	(g)	(h)	(i)	IR	NR
無水マレイン酸の付加した変性IRの変性剤	(g)	(h)	(i)		
配合物のムーニー粘度 (ML1+4 100℃)	79	80	78	81	90
25℃における未加硫物性					
降伏値 (kg/cm ²)	2.7	3.0	2.5	1.4	2.8
M100 (kg/cm ²)	6.1	6.9	5.3	1.4	6.0
破断強度 (kg/cm ²)	15.6	17.3	13.2	2.0	15.9
破断伸び (%)	590	530	620	720	530
100℃における未加硫物性					
降伏値 (×10 ⁻¹ kg/cm ²)	6	7	5	7	9
M100 (×10 ⁻¹ kg/cm ²)	6	6	4	6	9
破断強度 (×10 ⁻¹ kg/cm ²)	4	5	3	5	8
破断伸び (%)	450	350	510	500	600
25℃における加硫物性					
M100 (kg/cm ²)	143	147	153	132	146
破断強度 (kg/cm ²)	297	298	300	296	303
破断伸び (%)	560	560	540	570	550
硬度 (JIS-A)	62	64	65	60	64
押出しテスト	良	良	良	良	悪



第4表から明らかなように、無水マレイン酸の付加した変性IRに更に変性剤(g)、(h)及び(i)を作らせると、25℃の未加硫物の強度が、また25℃における加硫物の強度及び硬度がNR並みにまで改良され、100℃における未加硫物強度はIR並みに小さくなる。また押し出し特性もIR並みになる。尚、100℃における押し出し特性と100℃における未加硫物強度とを、実施例1に於いても調べてみたが、100℃における未加硫物強度がIR並みのものは、IR並みのすぐれた押し出し特性を示すが、100℃における未加硫物強度がNRレベルのものは、NR並みの押し出し特性しか示さないことが判り、100℃における未加硫物強度は100℃における押し出し特性とほぼパラレルな関係にあることが確認された。

実施例4

シス-1,4結合量98%および分子量84万の合成シス-1,4-ポリイソブレンゴムIR(ターグラ-系触媒によるIR, クラレイソブレンケミカル増強剤品名クラブレンIR-10)にN-(γ-ジエチルアミノ)プロピルマレイミドを炭素を炭素で添加することにより付加反応を行なった。反応はブラベンダープラスチックオーダーによる記録下に、始め100℃で2分間予備混合し、次いで220℃で5分間混練することによつて行なつた。得られた変性IRを赤外分光光度計に供してスペクトルグラフを求めたところ、第3図に示されている 1700cm^{-1} 及び 1770cm^{-1} の位置に明確な吸収(マレイミドのカルボニルに起因する吸収)が認められた。その赤外線吸収スペクトルグラフにより測定したところ、得られた変性IRにおけるN-(γ-ジエチルアミノ)プロピルマレイミドの付加量は第5表の通りであつた。

一方、比較のためにN-(γ-ジエチルアミノ)プロピルマレイミドの代わりに無水マレイン酸また

特開昭59-96108(11)

はマレイミドを用いて変性した変性IRをつくつたが、それらの付加量は第5表に示すとおりであつた。

第 5 表

変性IR 変性剤付加量	(j)	(k)	(l)	(m)	(n)	(p)
N-(γ-ジエチルアミノ)プロピルマレイミド 付加量(モル)	0.05	0.12	0.25	0.75	—	—
無水マレイン酸 付加量(モル)	—	—	—	—	0.15	—
マレイミド 付加量(モル)	—	—	—	—	—	0.12

第3表の各変性IR、未変性IR、NRを用い、第6表に示した配合により混練を行ない、ゴム配合物を得た。さらに該未加硫ゴム配合物を145℃で30分間プレス加硫し、ゴム加硫物を得た。このようにして得られた未加硫ゴム配合物については、実施例1と同様に25℃及び100℃における伸張率、300%伸張時応力(M₃₀₀)、破断強度、破断伸度を測定した。加硫物についてもゴム配合物と同様の方法により25℃における

300%伸張時応力(M₃₀₀)、破断強度、破断伸度を測定した。また硬度および引裂強度についても併せて測定した。その結果を第6表に示す。

以下余白

特開昭59- 96106 (12)

表 6

配合	1	2	3	4	5	6	7	8
配合								
NR	-	-	-	-	-	-	-	100
IR	-	-	-	-	-	-	100	-
改質IR (j)	100	-	-	-	-	-	-	-
" (k)	-	100	-	-	-	-	-	-
" (l)	-	-	100	-	-	-	-	-
" (m)	-	-	-	100	-	-	-	-
" (n)	-	-	-	-	100	-	-	-
" (p)	-	-	-	-	-	100	-	-
カーボンブラック	45	45	45	45	45	45	45	45
亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	3	3	3	3	3	3	3	3
イオク	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤MAS	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤224	1	1	1	1	1	1	1	1
配合のムーニー粘度 (ML1+1, 100°C)	55	53	51	57	58	56	57	55
25°Cで測定した未加硫物 物性								
降伏値 (kg/cm ²)	1.5	1.5	1.7	1.7	1.5	1.4	1.1	1.9
δ ₃₀₀ (kg/cm ²)	1.5	2.5	3.5	5.0	2.1	2.4	0.7	4.0
破断強度 (kg/cm ²)	3.1	6.0	9.9	15.0	5.0	5.9	0.6	12.8
破断伸び (%)	610	580	570	550	670	670	680	550
100°Cで測定した未加硫 物性								
降伏値 (10 ⁻¹ kg/cm ²)	2	2	2	1	6	4	2	3
δ ₃₀₀ (10 ⁻¹ kg/cm ²)	1	1	1	0.5	5	3	2	2
破断強度 (10 ⁻¹ kg/cm ²)	1	1	0.5	0.5	4	2	1	2
破断伸び (%)	200	330	310	350	490	350	210	300
25°Cで測定した加硫物物性								
δ ₃₀₀ (kg/cm ²)	149	155	165	170	141	143	138	151
破断強度 (kg/cm ²)	300	301	297	298	300	298	299	301
破断伸び (%)	550	560	540	530	550	550	550	530
硬 度 (JIS-A)	64	66	67	69	62	62	61	65
引張強度 (kg/cm ²)	77	75	74	74	63	64	76	88

第6表に示されているように、N-(γ-ジメチルアミノ)プロピルマレイミドを付加した改質IR(j)~(p) (配合51~4)は、未加硫物延伸特性および加硫物延伸特性のいずれもが、天然ゴム並あるいはそれ以上の性能を示す。すなわち、室温付近でのグリーン強度は未変性IRに比べて大幅に向上し、なかみつ高価(100°C)での破断強度が低く抑えられているために比較的小さな荷重により流動性を示し、結果として加工性にすぐれていることが判り、また加硫物の硬度、引張強度も従来の無水マレイン酸やマレイミドによる付加物に比べ改善されていることが判る。一方無水マレイン酸またはマレイミドの付加による従来の方法では、室温付近でのグリーンストレンスを向上せしめるが、高価での強度も高くなり、流動性が悪化していることが判り、全体として有利な物性は得られていないことが判る。

実施例5

合成スー1,4-ポリイソプレンゴムIR(ク
ラレインブレンケミカル製商品名クラブレインIR

-10)をトルエンに溶解し、10%のIR溶液を調製した。次いで該溶液にN-(γ-ジメチルアミノ)プロピルマレイミドを添加し、触媒(過酸化ベンゾイル)の存在下(IRに対して0.01%)添加し、100°Cで5時間反応させることにより、第7表に示した付加量のN-(γ-ジメチルアミノ)プロピルマレイミド付加変性IRを得た。該変性IRのゲル生成量を測定したところ第7表に示した結果が得られた。なお、ゲル量はゴム約1gを秤秤し、約150ccのトルエン中で容器で12時間振とう溶解後、200メッシュの金網により不溶分をろ過し、可溶部、不溶部を各々真空乾燥後秤量し、算出した。

一方、比較のために、N-(γ-ジメチルアミノ)プロピルマレイミドの代りに無水マレイン酸を用いる他は、前記方法と同様にして無水マレイン酸付加変性IRを調製した。該変性IRの無水マレイン酸付加量および生成ゲル量は第7表に示した。

第 7 表

変性 I R	(q)	(r)	(s)	(t)
N-(γ -ジメチルアミノ)プロピルマレイミドの付加量 (モル)	0.14	0.24	—	—
無水マレイン酸の付加量 (モル)	—	—	0.14	0.27
生成ゲル量 (%)	3	7	55	78

これらの変性 I R を用い、第 6 表の配合に従つてゴム配合物をつくり、次いで実施例 1 と同様にして加硫した。これらの未加硫ゴム配合物および加硫物の物性を実施例 1 と同様に測定したところ、第 8 表に示した結果が得られた。

以下余白

第 8 表に示されているように、I R に N-(γ -ジメチルアミノ)プロピルマレイミドを付加した変性 I R (q) および (r) (配合 9 および 10) は、I R に無水マレイン酸を付加した変性 I R (s) および (t) (配合 11 および 12) に比較して未加硫物の高温時の流動性、加硫物の硬度、引張強度において優れている。

実施例 6

合成スー-1,4-ポリイソプレンゴム (I R-10) 50 部をトルエン 40.5 部に溶解し、次いで前記ゴ-100 部あたり 1.5 部の無水マレイン酸を添加し、180℃で 7 時間反応させて変性 I R を得た。付加導入された無水マレイン酸は、ゴム中のイソプレン単量体単位 100 あたり 2.4 モルであつた。次いでジメチルアミノプロピルアミンを付加導入された無水マレイン酸の 2 倍モル量添加し、140℃で 2 時間反応させ、N-(γ -ジメチルアミノ)プロピルマレイミドが 2.4 モル付加導入した変性 I R を得た。

このようにして得られた変性スー-1,4-ポリ

第 8 表

配合 系	9	10	11	12	13	14
配 合 系	—	—	—	—	—	—
NR	—	—	—	—	100	100
I R	100	—	—	—	—	—
変性 I R (q)	—	100	—	—	—	—
変性 I R (r)	—	—	100	—	—	—
変性 I R (s)	—	—	—	100	—	—
変性 I R (t)	—	—	—	—	100	—
カーボンブラック	45	45	45	45	45	45
亜鉛華	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	3	3	3	3	3	3
イオウ	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤 MAS	1	1	1	1	1	1
老化防止剤 224	1	1	1	1	1	1
配合物のムーニー粘度 (ML1+4 100℃)	62	64	69	72	57	55
25℃で測定した未加硫物物性						
降伏値 (kg/cm ²)	1.7	1.9	1.7	1.8	1.1	1.9
M ₃₀₀ (kg/cm ²)	2.9	4.0	2.6	4.0	0.7	4.0
破断強度 (kg/cm ²)	9.8	12.5	9.1	11.9	0.6	12.8
破断伸度 (%)	540	530	510	490	680	550
100℃で測定した未加硫物物性						
降伏値 (×10 ⁻¹ kg/cm ²)	2	3	0.7	0.9	0.2	0.3
M ₃₀₀ (×10 ⁻¹ kg/cm ²)	1	—	0.6	0.7	—	0.2
破断強度 (×10 ⁻¹ kg/cm ²)	1	1	0.6	0.9	0.1	0.2
破断伸度 (%)	320	290	510	650	210	300
加硫物物性						
M ₃₀₀ (kg/cm ²)	160	167	142	145	138	151
破断強度 (kg/cm ²)	299	298	301	300	299	301
破断伸度 (%)	550	540	560	550	550	530
硬度 (JIS-A)	68	68	61	62	61	65
引張強さ (kg/cm ²)	77	76	62	60	76	88

イソプレンゴムを用いて第 1 表の配合によりゴム組成物を作製し、実施例 1 と同様にして未加硫物および加硫物の物性および 145℃における加硫速度を測定した。その結果を第 9 表に示した。

第 9 表

	対照例	対照例	実施例
ゴム成分	NR(SMB-5L)	IR(IR-10)	変性IR
ゴムのムーニー粘度 (ML1+4 100℃)	39	43	—
配合物のムーニー粘度 (ML1+4 100℃)	61	66	60
25℃で測定した未加硫物物性			
降伏値 (kg/cm ²)	1.8	1.5	2.0
M ₃₀₀ (kg/cm ²)	2.3	1.1	2.5
破断強度 (kg/cm ²)	4.2	0.8	5.8
破断伸度 (%)	630	390	580
加硫速度			
キュラストメーター T ₉₀ (分)	10.7	12.1	4.7
加硫物物性			
M ₃₀₀ (kg/cm ²)	22	18	31
M ₅₀₀ (kg/cm ²)	149	122	149
破断強度 (kg/cm ²)	318	323	263
破断伸度 (%)	540	590	450
硬度 (JIS-A)	65	60	70

特開昭59- 96106 (14)

第9表から明らかなように、本実施例で得られた変性IRは室温における未加硫破断強度、加硫物のモジュラスおよび加硫物硬度においてNR以上の値を示す。

4. 図面の簡単な説明

第1、2及び3図は、各々実施例1で使用したIR、無水マレイン酸を付加した変性IR及び該変性IRに(ジメチルアミノ)プロピルアミンを付加せしめることによつて得られたN-(γ -ジメチルアミノ)プロピルマレイミドが付加した変性IRの赤外線吸収スペクトルグラフである。

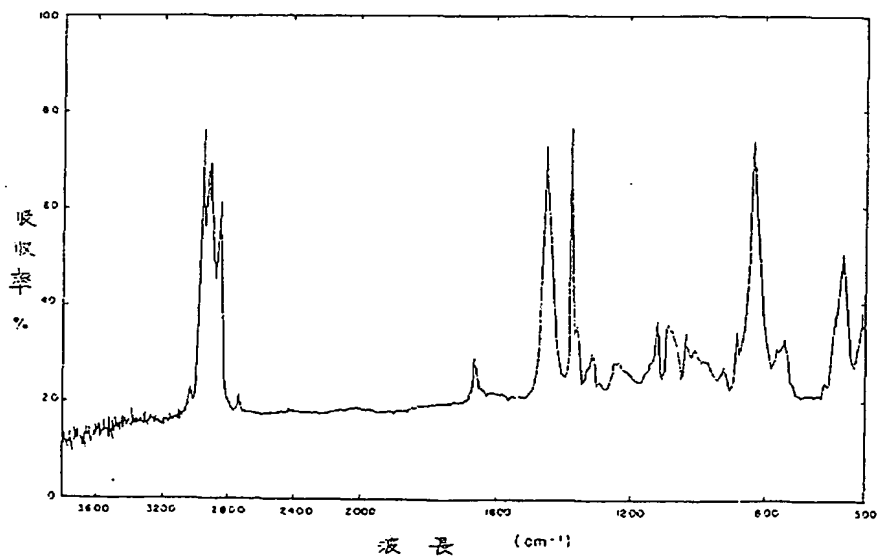
第4及び5図は、実施例2において無水マレイン酸が付加した変性IRに(ジメチルアミノ)プロピルアミンを付加せしめることによつて得られたN-(γ -ジメチルアミノ)プロピルマレイミドが付加した変性IRをゴム成分とする未加硫ゴム配合物の25℃及び100℃における各応力-歪曲線である。なお、NR、IR及びマレイン酸モノメチルのみを付加した変性IRの各応力-歪曲線についても併せて表示した。図中AはN-(γ -

ジメチルアミノ)プロピルマレイミドの付加した変性IR、Bはマレイン酸モノメチルが付加した変性IR、Nは天然ゴム、IはIR(未変性)を用いた場合の曲線を意味する。

特許出願人 株式会社 クラレ

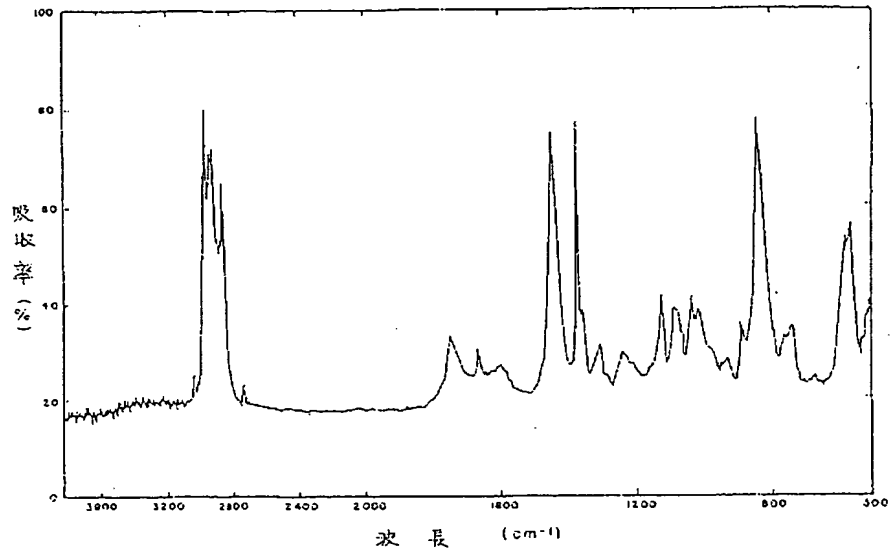
代理人 弁理士 本多 盛

第 1 図

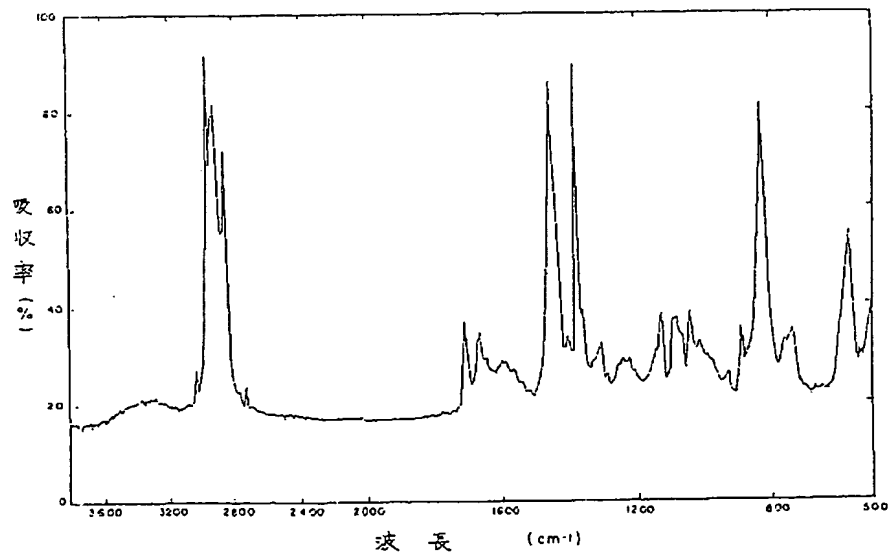


特開昭59- 96106 (15)

第 2 図

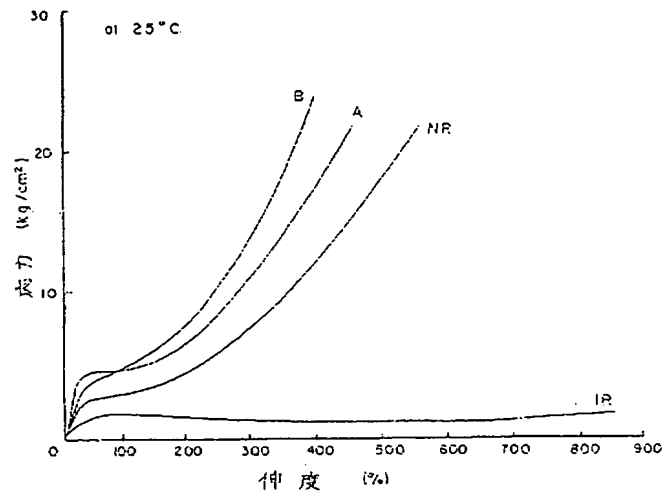


第 3 図



特開昭59- 96106 (15)

第 4 図



第 5 図

